

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

434-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12. 02. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.02.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96MI/279**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 65/00

(71) Přihlášovatel:

AUSIMONT S. P. A., Milano, IT;

(72) Původce:

Marchionni Giuseppe, Milano, IT;

Guarda Pier Antonio, Nole, IT;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14021;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy peroxidových perfluoro-
polyoxyalkylenů**

(57) Anotace:

Způsob oxidace terafluorethylenu prováděný při teplotách -100 až -40°C v nepřítomnosti UV záření a v přítomnosti chemického iniciátoru obsahujícího alespoň jednu F-X vazbu, kde X je atom kyslíku nebo halogenu, a probíhající rovněž v přítomnosti solventu obsahujícího množství COF₂ větší než 8 molárních procent.

CZ 434-97 A3

Způsob přípravy peroxidových perfluoropolyoxyalkylenů

Popis průmyslového vynálezu podaného jménem italské společnosti AUSIMONT S.p.A., jejíž ústředí sídlí na adrese Milano, Foro Buonaparte 31.

č.j.	0 3 6 7 6 8
DOŠLO	
14. V. 97	
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy peroxidových perfluoropolyoxyalkylenů, které se obvykle nazývají peroxidové perfluoropolyethery.

Ještě specifičtěji se vynález týká způsobu přípravy peroxidových perfluoropolyetherů, které jsou získány oxidací tetrafluoroethylenem v přítomnosti solventů.

Dosavadní stav techniky

Peroxidové perfluoropolyethery jsou používány jako iniciátory radikálových polymerizací a jako konzervační prostředky polymerů. Lze je transformovat na inertní perfluoropolyethery, t.j. na látky, které jsou zbaveny peroxidových skupin a reaktivních terminálních skupin, které jsou používány jako inertní kapaliny pro různé účely, například při "testování" v elektronice, pájení v plynné a tekuté fázi, ochraně stavebních materiálů, mazání, apod. Navíc funkční perfluoropolyethery, používané například jako intermediáty polymerů, lze získat z peroxidových perfluoropolyetherů známými technikami chemické redukce.

Podle stavu techniky jsou peroxidové perfluoropolyethery

připraveny reakcí perfluoroolefinů s kyslíkem za účinku ultrafialového záření, viz například USP 4 451 646, USP 5 354 922, USP 3 847 978 a USP 3 715 378.

Je rovněž známo, že lze provést reakci mezi tetrafluoroethylenem a kyslíkem, aniž by bylo použito ultrafialové záření, za předpokladu, že je přítomna látka působící jako polymerizační iniciátor. Tato sloučenina má jednu nebo několik F-X vazeb, kde X je buď kyslík nebo halogen. Lze zmínit například fluor nebo hypofluority obsahující až 3 atomy uhlíku (viz patenty EP 0393700 a EP 0393705). Podle způsobu popsaného v těchto patentech, lze zvýšením poměru mezi množstvím monomeru a iniciátoru, které jsou vneseny, získat produkty se vzrůstající molekulovou hmotností. Bylo však konstatováno, že současně stoupá obsah peroxidického kyslíku nad přijatelný stupeň, který lze odhadnout v okolí hodnoty peroxidační schopnosti (PO) rovné přibližně 4, kdy téměř dosahuje nebezpečného bodu okolo 4,5 až 5. Hodnota peroxidační schopnosti PO je definována v gramech peroxidického kyslíku na 100 g produktu. Perfluoropolyetherové produkty mající průměrnou molekulovou hmotnost vyšší než 5000 a současně mající hodnotu PO nižší než je maximální přijatelný limit zmíněný výše, nelze připravit v nepřítomnosti ultrafialového záření.

Měli bychom si povšimnout toho, že problém kontroly molekulové hmotnosti a PO ve způsobech perfluoroolefinové fotooxidace neexistuje. Je skutečně známo, že ve způsobech, které používají ultrafialové záření, lze získat perfluoropolyethery jak s molekulovou hmotností tak i PO, které jsou kontrolovány na sobě nezávisle. Zejména lze získat

peroxidové perfluoropolyethery, které mají dostatečně vysoké molekulové hmotnosti a kontrolované PO. Tyto polymery lze použít pro získání derivátů s dobrou schopností tvořit kovalentní vazby ($f = 1,7$) a uvedené funkční deriváty lze získat chemickou redukcí. Tyto deriváty mají dostatečně vysokou molekulovou hmotnost, aby byly zajímavé pro průmysl.

Fotooxidační způsoby však mají určitou nevýhodu díky skutečnosti, že jejich produktivita je vázána na svítící schopnost zdroje světla. To předpokládá drahé zařízení.

Oxidativní způsob přípravy perfluoroolefinů v nepřítomnosti UV záření namísto toho umožňuje vysokou produktivitu a nízké náklady na zařízení. Avšak, jak jsme již uvedli dříve, tento způsob nedovoluje současnou kontrolu PO a molekulové hmotnosti peroxidového perfluoropolyetheru, tedy charakteristických vlastností funkčních derivátů, které lze takto připravit.

Z předchozí přihlášky evropského patentu podaného jménem předkladatele, který má číslo 94117844.4, je známo, že lze použít oxidační způsob v nepřítomnosti záření k získání peroxidových perfluoropolyetherů, které mají vysokou molekulovou hmotnost a současně kontrolované PO, tím, že reakci provádíme pod tlakem a při molárním poměru TFE ku chemickému iniciátoru (např. F_2) vyšším než 33. V praxi, jestliže se reakce provádí za tlaku a v nepřítomnosti UV záření, získáváme polymery, které mají nižší počet peroxidových jednotek, zatímco ostatní podmínky zůstávají shodné. Je tedy možné dále zvyšovat poměr mezi rychlostí toku olefinu a rychlostí toku iniciátoru, tak aby se zvýšil obsah peroxidových jednotek až na hodnotu, kterou lze získat při

běžném atmosférickém tlaku v místnosti. Konečným výsledkem syntézy za vyššího tlaku je syntéza polymeru o vyšší molekulové hmotnosti, přičemž obsah peroxidových jednotek je shodný s počtem, který je získán při běžném atmosférickém tlaku v místnosti. Je proto možné při vyšším tlaku získat polymery s průměrnou molekulovou hmotností stále vyšší, přičemž PO zůstává stejné. Tato skutečnost je vysoce žádoucí z důvodů, které jsou popsány podrobně v přihlášce evropského patentu EP 94117844.4, který je zde citován. Jde tedy o to umět získat funkční deriváty (chemickou redukcí hrubého peroxidového produktu), které jsou funkčnější a přitom jejich molekulová hmotnost zůstává stejná. Předkladatel patentové přihlášky neočekávaně a překvapivě zjistil, že lze připravit peroxidové perfluoropolyethery s vyšší molekulovou hmotností, při zachování stejného PO tím, že používá stejnou teplotu a pracovní tlak uvedené v předchozí patentové přihlášce uvedené výše, avšak v přítomnosti specifické sloučeniny definované v této přihlášce. To navíc dovoluje získat produkty podobné těm, které jsou získávány při vyšších tlacích, již při nižším tlaku a při využití všech výhod zařízení a existujících zárukách bezpečnosti.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob oxidace tetrafluoroethylenu při teplotách -100 až -40 °C, výhodněji při -90 až -60 °C, prováděný v nepřítomnosti UV záření a v přítomnosti chemického iniciátoru obsahujícího alespoň jednu F-X vazbu, kde X je atom kyslíku nebo halogenu, při

celkovém tlaku 0 až 15 barů (relativních), a v přítomnosti solventu obsahujícího COF_2 v množství vyšším než 8 molárních % nebo v přítomnosti COF_2 samotného. Jestliže X je kyslík, vazba F-X je F-O-.

Chemický iniciátor je popsán v patentových přihláškách EP 393700 a EP 393705, které jsou zde citovány.

Chemický iniciátor se výhodně zvolí ze skupiny tvořené fluorem a alkylickými hypofluority obsahujícími nejvýše 3 atomy uhlíku.

Podle způsobu tohoto vynálezu proudí plynný kyslík, plynný chemický iniciátor a plynný tetrafluoroethylen do tekuté fáze zpočátku tvořené solventem. Někdy je takto vnášen do kapalné fáze i inertní plyn, který je výhodně smísen s chemickým iniciátorem nebo s kyslíkem. Jestliže je použit inertní plyn, je zvolen ze skupiny zahrnující dusík, argon, helium, CF_4 a C_2F_6 . Zvláštní případ použití dusíku jako inertního plynu je dán použitím vzduchu namísto kyslíku.

Používané solventy jsou ty, které jsou běžně uváděny v tomto oboru pro oxidaci TFE při nízké teplotě, za předpokladu, že jsou kapalně v reakčních podmínkách podle tohoto vynálezu.

Solvent je s výhodou vybírán ze skupiny lineárních a cyklických fluorokarbonů, výhodně obsahujících vodík a/nebo chlor. Příklady vhodných solventů jsou: CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_2HCl , $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$, $\text{CF}_2\text{H-CF}_2\text{H}$, CHClF-CF_3 , a/nebo $\text{CHF}_2\text{-CClF}_2$ výhodně ve směsi s $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$. Azeotropní směsi nebo směsi jim blízké dvou a více zmíněných látek lze rovněž použít. Jiné použitelné solventy jsou perfluoropropan, perfluorocyklobutan, perfluorocyklohexan, chloropentafluoroethan, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethan,

a 1,2-dichlorotetrafluoroethan. Jako solventů lze rovněž použít perfluoroaminy, perfluoroethery a polyethery, výhodně obsahující vodík. Příklady tohoto typu jsou: $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{CF}_2\text{H}-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$, $\text{C}_7\text{F}_{15}-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{F}(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CX}'_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, kde $\text{X}'=\text{F}, \text{H}$ a n je celé číslo od 0 do 4 včetně mezi intervalu a $\text{T}-\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{p0}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q0}(\text{CF}_2\text{O})_{r0}-\text{T}'$, kde $p0, q0$ a $r0$ jsou celá čísla od 0 do 3 včetně mezi číselného intervalu, a T a T' jsou navzájem stejná nebo odlišná a jsou vybírána ze skupiny obsahující CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CF_2H , CF_3CFH a $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, přičemž perfluorooxyalkylenové jednotky jsou náhodně distribuovány v polymerním řetězci. Příklady známých solventů jsou uvedeny například v USP 3 715 378, USP 4 451 646 a USP 5 182 342. Jiné příklady solventů jsou uvedeny v WO 95/32174 a WO 95/32173, které jsou zde citovány. Výběr solventu ovlivní pracovní podmínky způsobu, ten však může být snadno vhodně modifikován odborníkem. Solventy, které nepůsobí jako agens přenosu řetězce, jsou výhodnější.

Běžný atmosférický tlak v místnosti lze použít nebo lze postup provádět při takovém tlaku, který byl již zmíněn.

Chemický iniciátor, například fluor, je dodáván do tekuté fáze v množstvích v rozsahu 0,001 až 0,1 molů za hodinu na litr kapalné fáze.

Koncentrace TFE v kapalné fázi má obecně hodnotu 0,005 až 1 mol/l roztoku, výhodněji 0,01 až 0,5 mol/l.

Způsob lze provést jak vsádkovým tak i výhodněji kontinuálním způsobem.

Dávkovací molární poměry TFE ku chemickému iniciátoru mají

obecně hodnotu 10 až 200, výhodněji 40 až 120.

Důležitá složka podle tohoto vynálezu, kterou je COF_2 , je připravena známými metodami uvedenými v literatuře, viz například Journal American Chemical Society z 30. června 1969, str. 4432-4436, autoři M. Wechsberg a G.H. Cady.

Molární množství COF_2 , jestliže je přítomno ve směsi se solventem, je výhodně v rozmezí 15 až 60 %.

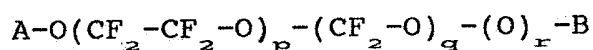
Způsobem podle tohoto vynálezu je získán peroxidový perfluoropolyether, který má nižší PO, než jestliže příprava probíhá za stejné teploty, za stejných rychlostí přítoku reaktantů (TFE a iniciátor) a stejných tlakových podmínek, ale v nepřítomnosti nebo v přítomnosti omezeného množství COF_2 v reakční fázi, mimo nižší mez uvedenou v tomto vynálezu. Je proto možné zvýšit poměr mezi dávkováním olefinu a iniciátoru, abychom získali polymer mající hodnotu PO shodnou s hodnotou získanou v solventu, který neobsahuje COF_2 nebo který obsahuje molární množství COF_2 , které je nižší než jsou hodnoty podle tohoto vynálezu. Získaný polymer má proto vyšší molekulovou hmotnost a PO rovné hodnotě, kterou lze získat v solventu bez COF_2 , zatímco ostatní reakční podmínky jako je teplota, tlak, konfigurace reaktoru a jeho objem zůstávají stejné.

Předkladatel patentové přihlášky zjistil, že způsob získání COF_2 spočívá v recyklování COF_2 , které se tvoří jako vedlejší produkt oxidační reakce, a lze získat až koncentrace uvedené výše. Jestliže se používá zařízení na kontinuální výrobu, získaný peroxidový polymer je extrahován a COF_2 se koncentruje v solventu až na požadovanou hodnotu.

Ve způsobech známých v oboru, jestliže se výroba provádí kontinuálně, jsou solvent a nezreagované perfluoroolefiny

recyklovány po separaci vedlejších produktů reakce. Předkladatel patentové přihlášky neočekávaně zjistil, že jeden z reakčních produktů, COF_2 , lze použít podle tohoto vynálezu k získání výsledků, které jsou dále popsány.

Připravené peroxidové polymery mají tento obecný vzorec:



kde koncové skupiny A a B jsou stejné nebo navzájem různé a zahrnují $-\text{CF}_2\text{X}$ a $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{X}$, kde X představuje radikálovou skupinu odvozenou od typu použitého iniciátoru; indexy p, q a r, které mohou být shodné nebo navzájem rozdílné, jsou celá čísla, součet p+q je celé číslo v intervalu 2 až 1000, výhodněji 10 až 500, hodnota poměru p/q je v rozmezí 0,1 až 40, výhodněji 0,2 až 20, poměr r/(p+q) má hodnotu 0,01 až 0,3 a výsledkem musí být peroxidový perfluoropolyether, který má hodnotu PO nižší než 5, výhodněji nižší než 4 a obecně v intervalu 1 až 3,5. Hodnota PO je vyjádřena v gramech aktivního kyslíku (16 atomových hmotnostních jednotek, amu) na 100 g polymeru.

Množství použitého kyslíku je dostatečně velké, aby došlo k saturaci roztoku. Obecně se používá nadbytku kyslíku vzhledem k TFE.

Peroxidové perfluoropolyethery lze poté transformovat na produkty bez peroxidového kyslíku pomocí termálního působení při teplotách mezi 100 a 250 °C nebo pomocí UV záření, v přítomnosti nebo nepřítomnosti solventu. Takto získané produkty jsou případně fluorovány a tak připraveny perfluoropolyethery obsahující perfluoroalkylové koncové skupiny.

Další možností je chemická redukce peroxidových surových

produktů a následná transformace, která umožní získání funkčních produktů, viz například USP 3 715 378. Chemická redukce je například prováděna podle způsobů popsaných v patentech USP 4 451 646 a USP 3 847 978. Takto připravený derivát ve formě soli karboxylové kyseliny lze podrobit dekarboxylaci v přítomnosti látek dodávajících vodík, jako například jsou glykoly, voda, atd., a získat tak perfluoropolyethery mající obě terminální skupiny $-\text{OCF}_2\text{H}$. Viz například evropskou patentovou přihlášku 95111906.4 podanou jménem předkladatele.

Následující příklady jsou uvedeny pro přiblížení a neomezují žádným způsobem tento vynález.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příklad 1A (srovnávací)

Do reaktoru AISI o kapacitě 25 l, který je vybaven magnetickým míchadlem, trubicemi přívodu plynů a chlazen na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, vneseme 20 l dichlorodifluoromethanu (R-12). Přítokem o rychlosti 400 Nl/hod dodáváme kyslík a reaktor je natlakován při použití kontrolního ventilu umístěného na výstup plynu z reaktoru na hodnotu 4,0 bary (absolutní). Pak jsou přidávány tetrafluoroethylen (TFE) přítokem 224 Nl/hod a fluor rychlostí 4,6 Nl/hod (molární poměr $\text{TFE}/\text{F}_2=48,7$), a za stálého míchání je reaktor udržován při teplotě $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 4,0 bary (absolutní) po dobu celé zkoušky. Složení reakční směsi (kromě

rozpuštěného polymeru) je ověřováno pomocí plynové chromatografie; procentuální zastoupení rozpuštěného polymeru je stanovováno gravimetricky ve vzorku odebrané směsi po destilaci solventu a vedlejších produktů. Analýsa plynovou chromatografií pak umožní stanovit relativní procentuální obsah solventu (dichlorodifluoromethan), rozpuštěného kyslíku, vedlejších reakčních produktů (C_2F_6 , COF_2 , C_2F_4O) a tetrafluoroethylenu. Koncentrace tetrafluoroethylenu je indexem reakční konverse.

Reakční čas v Příkladu 1A byl 3 hodiny.

Příklad 1B (srovnávací)

Po 3 hodinách reakce se spustí zařízení používané v Příkladu 1A v kontinuálním režimu: reakční směs je kontinuálně extrahována z reaktoru a převedena do odparky, kde jsou solvent i vedlejší produkty odpařeny a zbývá polymer, který je kontinuálně extrahován. Tímto způsobem lze udržovat koncentraci polymeru konstantní v průběhu celého testu na hodnotě přibližně 6 hmotnostních %. Solvent je odstraněn destilací vedlejších produktů a recyklován do reaktoru. Reakční čas v Příkladu 1B byl 2 hodiny.

Příklad 1C (srovnávací)

Po uplynutí celkového reakčního času 5 hodin (vždy od začátku reakce, t.j. 3 hodiny + 2 hodiny) je COF_2 , oddělené od solventu místo toho co by bylo odstraněno jako vedlejší produkt, zkondensováno a přidáno k solventu a recyklováno v

reaktoru. Od této chvíle solvent obsahuje COF_2 , které bylo vytvořeno a recyklováno v reaktoru.

Reakční čas v Příkladu 1C byl 7 hodin.

Příklad 1D (srovnávací)

Po uplynutí 12 pracovních hodin odebraný polymer vykázal obsah peroxidových jednotek (PO, vyjádřené v gramech aktivního kyslíku na 100 g polymeru) rovný hodnotě 3,2.

Reakční čas v příkladu 1D byl 6 hodin.

Příklad 1E (srovnávací)

Po uplynutí celkového času 18 pracovních hodin byla hodnota PO rovna 2,97 a ^{19}F -NMR analýza ukázala průměrnou molekulovou hmotnost 6350 a poměr $p/q=5,14$ (molekulová hmotnost stanovená pomocí ^{19}F -NMR analýsy je číselně střední molekulová hmotnost).

Po uplynutí uvedeného času poskytla analýza plynovou chromatografií reakční směsi následující molární procentuální hodnoty: COF_2 7 %, C_2F_6 0,3 %, $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ 0,4 % a tetrafluoroethylen 0,4 %. Reakční čas v Příkladu 1E byl 25 hodin.

Příklad 1F

Po uplynutí celkového času 43 hodin byly molární procentuální hodnoty následující: $\text{COF}_2=16$ %, ($\text{C}_2\text{F}_6=0,3$ %, $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}=0,5$ %, $\text{TFE}=0,13$ %); odebraný polymer měl hodnotu

$PO=1,51$ a číselně střední molekulovou hmotnost 6150, poměr p/q byl rovný 2,07.

Reakční čas v Příkladu 1F byl 3 hodiny.

Příklad 1G

Po uplynutí 46 hodin již koncentrace TFE nebyla prokazatelná pomocí plynové chromatografie. Po 67 hodinách reakční směs vykazovala obsah $COF_2=50\%$ ($C_2F_4O=0,2\%$, $TFE=0\%$) a odebraný polymer měl hodnotu $PO=0,36$, číselně střední molekulovou hmotnost 5600 a hodnotu $p/q=0,09$. Reakční čas v Příkladu 1G byl 26 hodin.

Příklad 1H

Po uplynutí 72 hodin byla rychlost přítoku fluoru snížena na hodnotu 3,55 Nl/hod, čímž se zvýšila hodnota poměru TFE/F_2 na 63. V intervalu následujících pracovních hodin zůstal obsah COF_2 v reakční směsi prakticky konstantní (přibližně 55 molárních %). Krátce po změně průtokových rychlostí byla opět měřitelná hladina přítomného TFE (přibližně 0,3 molárních %). Polymer odebraný po celkové době 76 hodin měl hodnotu PO 1,44, číselně střední molekulovou hmotnost 7800 a hodnotu poměru p/q rovnou 1,45.

Příklad 2

Při použití zařízení podle Příkladu 1 je do reaktoru vneseno 20 l dichlorodifluoromethanu při teplotě $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podle

stejného postupu použitého v Příkladu 1 je vnášen kyslík rychlostí 600 Nl/hod, tetrafluoroethylen (TFE) rychlostí 336 Nl/hod a fluor rychlostí 8,4 Nl/hod (molární poměr $\text{TFE}/\text{F}_2=40$), teplota a tlak jsou udržovány na hodnotách -80°C a 4 bary (absolutní).

Po několika hodinách začíná extrakce toku reakční směsi, která je převedena do odparky, recyklací solventu a COF_2 a extrakcí polymeru takovým způsobem, že koncentrace polymeru v reaktoru je udržována konstantní na hodnotě 7 hmotnostních %.

Za těchto podmínek nelze koncentraci tetrafluoroethylenu stanovit pomocí plynové chromatografie a COF_2 se v čase hromadí.

Po 26 hodinách je koncentrace COF_2 v reakční směsi 45 molárních %. V té chvíli je přítok jednotlivých reagujících látek nastaven na následující hodnoty: kyslík=400 Nl/hod, tetrafluoroethylen (TFE)=224 Nl/hod, fluor=3,4 Nl/hod ($\text{TFE}/\text{F}_2=66$). Během následujících hodin je obsah COF_2 udržován na konstantní hodnotě 47 molárních % pomocí recyklace v solventu pouze části COF_2 , které bylo vytvořeno. Koncentrace tetrafluoroethylenu rychle dosahuje hodnoty 0,6 molárních % a zůstává konstantní po zbytek reakčního času.

Vzorek polymeru extrahovaného po celkové době 39 hodin reakce vykazoval hodnotu PO rovnou 3,68, číselně střední molekulovou hmotnost 8700 a poměr $p/q=7,74$.

Příklad 3

Při použití zařízení podle Příkladu 1 je do reaktoru vneseno 20 l dichlorodifluoromethanu při teplotě -80°C . Podle

stejného postupu, který byl použit v Příkladu 1 je vnášen kyslík rychlostí 500 Nl/hod, tetrafluoroethylen rychlostí 336 Nl/hod a fluor rychlostí 8,4 Nl/hod ($\text{TFE}/\text{F}_2=40$), teplota a tlak v reaktoru jsou udržovány na hodnotě $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a 4 bary (absolutní).

Po několika hodinách začíná extrakce reakční směsi, která je převedena do odparky, recyklací solventu a COF_2 a extrakcí polymeru tak, aby byla jeho koncentrace v reakční směsi udržována konstantní.

Za těchto podmínek reakce není koncentrace tetrafluoroethylenu v reakční směsi stanovitelná pomocí analýsy plynovou chromatografií. Je získán polymer o velmi nízkém PO a vedlejší produkt COF_2 , který se vytváří, se v reakční směsi akumuluje se značnou rychlostí. Po 24 hodinách je koncentrace COF_2 v reakční směsi rovna 44 molárním %. Přítokové rychlosti jsou následující: kyslík 400 Nl/hod, tetrafluoroethylen 224 Nl/hod, fluor 3,3 Nl/hod ($\text{TFE}/\text{F}_2=68$); teplota a tlak jsou udržovány na hodnotách uvedených výše.

Po krátké době lze TFE stanovit pomocí plynové chromatografie a během několika hodin jeho koncentrace dosahuje hodnoty 0,5 molárních %; tato koncentrace je udržována konstantní po následujících 45 hodin reakce. Během této doby koncentrace COF_2 v reakční směsi pomalu vzrůstá na konečnou hodnotu 60 molárních %.

Vytvořený polymer má hodnotu PO rovnou 3,77 a viskozitu při $20\text{ }^\circ\text{C}$ 830 cSt; ^{19}F -NMR analýsa ukázala poměr $p/q=8,59$ a hodnota číselně střední molekulové hmotnosti byla 9800.

Příklad 3A (srovnávací)

Při použití zařízení podle Příkladu 1 je do reaktoru vneseno 20 l dichlorodifluoromethanu při teplotě $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podle stejného postupu, který byl použit v Příkladu 1 je vnášen kyslík rychlostí 400 Nl/hod, tetrafluoroethylen rychlostí 224 Nl/hod a fluor rychlostí 4,6 Nl/hod, přičemž teplota a tlak jsou udržovány na hodnotách $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 4 bary (absolutní) po celou dobu testu, která byla 5 hodin 40 minut. Molární poměr TFE/F_2 byl 48,7.

Na rozdíl od předchozích příkladů bylo zařízení obsluhováno ve vsádkovém režimu, tedy tok reakční směsi nebyl extrahován, a proto se polymer akumuloval v průběhu reakce.

Koncentrace olefinu se měnila od počáteční hodnoty 0,24 molárních % do konečné hodnoty 0,86 molárních % a koncentrace COF_2 stabilně vzrůstala v čase až dosáhla konečné hodnoty 7,5 molárních %.

Polymer dosáhl konečné koncentrace v reaktoru 15 hmotnostních %. Tento polymer měl hodnotu P_0 rovnou 2,72, číselně střední molekulovou hmotnost 6150 a poměr $p/q=3,41$.

Průmyslová využitelnost

Peroxidové perfluoropolyethery jsou používány jako iniciátory radikálových polymerizací a jako konzervační prostředky polymerů. Lze je transformovat na inertní perfluoropolyethery, t.j. na látky, které jsou zbaveny peroxidových skupin a reaktivních terminálních skupin, které jsou používány jako inertní kapaliny pro různé účely,

například při "testování" v elektronice, pájení v plynné a tekuté fázi, ochraně stavebních materiálů, mazání, apod. Navíc funkční perfluoropolyethery, používané například jako intermediáty polymerů, lze získat z peroxidových perfluoropolyetherů známými technikami chemické redukce.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu při teplotě v rozmezí -100 až -40 °C v nepřítomnosti UV záření, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se přidá chemický iniciátor obsahující alespoň jednu vazbu F-X, kde X je atom kyslíku nebo halogenu, je použit tlak v rozmezí 0 až 15 barů (relativních) a reakce probíhá v přítomnosti solventu obsahujícího koncentraci COF_2 vyšší než 8 molárních %, nebo v přítomnosti samotného COF_2 .

2. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že probíhá při teplotách mezi -90 až -60 °C.

3. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že chemický iniciátor je vybrán ze skupiny látek zahrnující fluor a alkylické hypofluority obsahující maximálně 3 atomy uhlíku.

4. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že solvent je vybrán z následujících látek: lineární a cyklické fluorokarbony, výhodně obsahující vodík a/nebo chlor; perfluoropropan, perfluorocyklobutan, perfluorocyklohexan, chloropentafluoroethan, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethan, 1,2-dichlorotetrafluoroethan; perfluoroaminy, perfluoroethery a polyethery výhodně obsahující vodík.

5. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že solvent je vybrán z následujících látek: CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_2HCl , $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$, $\text{CF}_2\text{H-CF}_2\text{H}$, CHClF-CF_3 , a/nebo $\text{CHF}_2\text{-CClF}_2$ výhodně ve směsi s $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, nebo azeotropní směsi nebo směsi jim blízké dvou a více zmíněných látek; $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{CF}_2\text{H-O-CF}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{O-CF}_2\text{H}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-CF}_2\text{H}$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{F}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CX}'_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, kde $\text{X}'=\text{F}$, H a n je celé číslo od 0 do 4 včetně mezi intervalu a $\text{T-O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{p0}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q0}(\text{CF}_2\text{O})_{r0}\text{-T}'$, kde $p0$, $q0$ a $r0$ jsou celá čísla od 0 do 3 včetně mezi číselného intervalu, a T a T' jsou navzájem stejná nebo odlišná a jsou vybírána ze skupiny obsahující CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CF_2H , CF_3CFH a $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, přičemž perfluorooxyalkylenové jednotky jsou náhodně distribuovány v polymerním řetězci.

6. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že chemický iniciátor je dodáván do kapalné fáze v množství 0,001 až 0,1 molů za hodinu na litr kapalné fáze; koncentrace TFE v kapalné fázi je v rozmezí 0,005 až 1 mol/l roztoku.

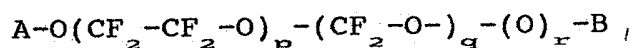
7. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr koncentrací TFE a chemického iniciátoru, které jsou přidávány, je v rozmezí 10 až 200.

8. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr koncentrací TFE a chemického iniciátoru je 40 až 120.

9. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství COF_2 v solventu udané v molech je v rozmezí 15 až 60 %.

10. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je použit COF_2 pocházející z recyklace vedlejšího produktu COF_2 , který se vytváří v oxidační reakci až do okamžiku, kdy je dosaženo koncentrací uváděných v nároku 1.

11. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že získané peroxidové polymery mají následující obecný vzorec:



kde koncové skupiny A a B jsou stejné nebo navzájem různé a zahrnují $-\text{CF}_2\text{X}$ a $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{X}$, kde X představuje radikálovou skupinu odvozenou od typu použitého indikátoru; indexy p, q a r, které mohou být shodné nebo navzájem rozdílné, jsou celá čísla, součet $p+q$ je celé číslo v intervalu 2 až 1000, hodnota poměru p/q je v rozmezí 0,1 až 40 a poměr $r/(p+q)$ má hodnotu 0,01 až 0,3.

12. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že peroxidový polymer $p+q$ má hodnotu 10 až 500 a poměr p/q má hodnotu 0,2 až 20.

13. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároků 11 a 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že peroxidové perfluoropolyethery jsou transformovány na produkty neobsahující peroxidový kyslík vlivem tepelného působení při teplotách 100 až 250 °C nebo působením UV záření v přítomnosti nebo nepřítomnosti solventu.

14. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že získaný polymer je podroben fluoraci za účelem získání perfluoropolyetheru s perfluoroalkylovými koncovými skupinami.

15. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že získaný polymer je podroben chemické redukci a následným transformačním reakcím za účelem získání funkčních produktů.

16. Způsob oxidace tetrafluoroethylenu v nepřítomnosti UV záření podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční derivát je ve formě soli karboxylové kyseliny, která může být výhodně podrobena dekarboxylačním postupům v přítomnosti látek dodávajících vodík za účelem získání perfluoropolyetherů, které mají obě terminální skupiny $-OCF_2H$.